

(51)

Int. Cl.:

C 08 g, 22/46

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



(52)

Deutsche Kl.: 39 b5, 22/46

(10)

(11)

(21)

(22)

(43)

Offenlegungsschrift 1812 165

Aktenzeichen: P 18 12 165.8

Anmeldetag: 2. Dezember 1968Offenlegungstag: 18. Juni 1970

Ausstellungspriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: —

(33)

Land: —

(31)

Aktenzeichen: —

(54)

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Polyurethangruppen aufweisenden Schaumstoffen

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder:

Henkel & Cie GmbH, 4000 Düsseldorf

Vertreter: —

(72)

Als Erfinder benannt:

Grünberger, Dr. Dipl.-Chem. Eberhard, 4000 Düsseldorf;
Stader, Karl Wolfgang, 5650 Solingen

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1812 165

© 6.70 009 825.1902

6/90

BEST AVAILABLE COPY

Henkel & Cie GmbH
Patentabteilung

1812165
4 Düsseldorf, den 28. Nov. 1968
Henkelstr. 67
Dr. Schöe/N.

Neue Patentanmeldung

D 3808

"Verfahren zur Herstellung von Polyurethangruppen aufweisenden Schaumstoffen"

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von permanent flammwidrigen, Urethangruppen aufweisenden Schaumstoffen auf Basis von Polyisocyanaten und Polyhydroxyverbindungen sowie Phosphor und Halogen enthaltenden Flammschutzmitteln und Treibmitteln.

Polyurethanschaumstoffe sind üblicherweise entflammbar. Dadurch sind ihnen zahlreiche Anwendungsgebiete, wie z.B. der Bau- und Isoliersektor, wo flammwidrige Materialien gefordert werden, nicht in dem gewünschten Umfang geöffnet worden. Es ist bekannt, Polyurethanschaumstoffe durch Zusätze flammhemmend auszurüsten. Jedoch wurden bisher mit diesen Zusätzen nicht alle Erwartungen befriedigt. So lassen sich zwar Polyurethangruppen enthaltende Schaumstoffe auf Basis von Esterpolyolen durch Zusätze von Hydroxylgruppen und/oder Halogen enthaltenden Phosphorsäureestern selbstauslöschend einstellen. Solche Schaumstoffe besitzen jedoch relativ schlechte mechanische Eigenschaften. Auch Polyurethangruppen enthaltende Schaumstoffe auf Basis von Ätherpolyolen sind durch die obengenannten oder andere Zusatzstoffe selbstauslöschend eingestellt worden. Die Zusatzstoffe mußten jedoch in so großen Mengen eingesetzt werden, daß die an sich guten mechanischen Eigenschaften der resultierenden Polyurethangruppen enthaltenden Schaumstoffe erheblich verschlechtert werden. Ein weiterer Nachteil bekannter nicht reaktiver Flammschutzmittel, wie etwa des Tris-2-chloräthylphosphats, ist seine Wirkung als Weich-

009825/1902

- 2 -

1812165

- 2 -

macher und der Umstand, daß sie aus dem Schaumstoffverband auswandern können.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zur Herstellung von permanent flammwidrigen Urethangruppen aufweisenden Schaumstoffen zu entwickeln, bei dem sowohl die Anforderungen an das Brandverhalten als auch an die mechanischen Eigenschaften optimal aufeinander abgestimmt sind. Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß man zur Herstellung von Urethangruppen aufweisenden Schaumstoffen als

A) Polyhydroxylverbindungen ein Gemisch aus

1. etwa 20 - 70 % von mehr als 2 Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindungen, die durch Addition von α - β -ungesättigten Polycarbonsäuren bzw. deren Anhydriden bzw. deren Estern mit niederen Alkoholen an eine ungesättigte acyclische einwertige, natürlich vorkommende Fettsäure und anschließende Veresterung mit mehrwertigem Alkohol entstanden sind, und/oder Ricinusöl und
2. etwa 10 - 60 % eines Polyäthers, der durch Addition von Propylenoxid an niedere mehrwertige Alkohole und/oder Amine entstanden ist, und
3. etwa 5 - 20 % eines 2 bis 6 OH-Gruppen aufweisenden Alkohols mit 3 - 6 Kohlenstoffatomen sowie

B) als Flammenschutzmittel ein Gemisch aus

1. etwa 40 - 70 % eines mindestens 2 freie OH-Gruppen und gegebenenfalls noch Stickstoff enthaltenden Phosphorsäureesters und
2. etwa 30 - 60 % eines keine OH-Gruppen aufweisenden halogenhaltigen Phosphorsäureesters verwendet,

wobei die Prozentzahlen Gewichtsprozente darstellen und

009825/1902

- 3 -

1812165

- 3 -

jeweils auf das Gesamtgewicht der Komponenten A und B bezogen sind und wobei 12 bis 29 Gewichtsprozent, insbesondere 14 bis 18 Gewichtsprozent, Flammenschutzmittel, bezogen auf die Polyhydroxylkomponente, verwendet wird.

Das Polyolgemisch besteht einmal aus etwa 20 - 70 %, vorzugsweise 30 - 45 %, einer mehr als 2 Hydroxylgruppen aufweisenden gegebenenfalls halogenierten Verbindung, die durch Addition von mindestens 0,2 Mol einer α - β -ungesättigten Polycarbonsäure bzw. der erwähnten Derivate an eine ungesättigt natürlich vorkommende Fettsäure hergestellt werden kann. Derartige Verbindungen sind beispielsweise aus der deutschen Patentschrift 1 178 585 bekannt. Sie können bei Verwendung eines Unterschusses an α - β -ungesättigter Carbonsäure, bezogen auf die vorhandenen Doppelbindungen, nach der Veresterung auch Fettsäureester mit nur einer freien OH-Gruppe als Beimengung enthalten. Als α - β -ungesättigte Carbonsäure kann beispielsweise Maleinsäure oder Fumarsäure oder Chlormaleinsäure fungieren. Bevorzugte Ester sind beispielsweise die Methyl-, Äthyl- oder Propylester der genannten Säuren. Aus praktischen Gründen wird jedoch meist das Maleinsäureanhydrid eingesetzt. Die einwertigen natürlich vorkommenden Fettsäuren sollen eine Kohlenstoffzahl von 6 bis 24, insbesondere 16 bis 22 aufweisen. Die Jodzahl soll nicht unter 15 liegen. Demnach können beispielsweise verwendet werden Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Rizinolsäure und insbesondere solche Fettsäurengemische, wie sie bei der Verseifung natürlich vorkommender Öle wie etwa Fischöl anfallen. Während oder nach der Addition der ungesättigten Polycarbonsäuren bzw. ihrer Derivate an die natürlich vorkommenden Fettsäuren erfolgt die Veresterung mit einer solchen Menge an mehrwertigem Alkohol, daß die entstehenden Verbindungen wenigstens 2 freie Hydroxylgruppen pro Mol aufweisen. Die

009825/1902

- 4 -

BAD ORIGINAL

1812165

- 4 -

zur Veresterung geeigneten Polyole sind vorzugsweise aliphatisch oder cycloaliphatisch. Es kommen beispielsweise infrage Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Propylenglykol, Triäthylenglykol, Hexandiol, Hexantriol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Mannit oder Sorbit. Weiterhin können auch Zucker verwendet werden wie Glukose oder Rohrzucker.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Polyhydroxyverbindungen sollen weiterhin Polyäther enthalten. Diese werden durch Addition von Propylenoxid an niedere mehrwertige Alkohole oder Amine hergestellt. Die Alkohole sind vorzugsweise aliphatischen oder cycloaliphatischen Aufbaus. Es kommen auch hier die vorstehend aufgezählten alkoholischen Verbindungen infrage. Weiterhin ist es möglich, auch abgebaute Stärke oder Dextrin mit Propylenoxid umzusetzen. Die für die vorliegende Erfindung geeigneten Propoxylierungsprodukte können sich auch von aliphatischen oder cycloaliphatischen Aminen ableiten. Es kommen hier infrage etwa Äthanolamin, Diäthanolamin, Äthylendiamin, Propylendiamin, Diäthylentriamin, Cyclohexandiamin und andere mehr.

Außerdem sollen als Hydroxyverbindungen noch 2 bis 6 OH-Gruppen aufweisende niedere Alkohole mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen mitverwendet werden. Diese Alkohole sollen ebenfalls aliphatisch oder cycloaliphatisch sein. Es können eingesetzt werden Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, Glycerin, Hexantriol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Sorbit.

Neben der alkoholischen Komponenten enthält die erfindungsgemäße Kombination noch Flammschutzmittel. Diese bestehen einmal aus etwa 40 - 70 % eines mindestens 2 freie OH-Gruppen und gegebenenfalls noch Stickstoff enthaltenden Phosphorsäureesters (vergl. DAS 1 181 411). Geeignete

009825/1902

- 5 -

1812165

- 5 -

Phosphorsäureester können durch Umsetzung einer Phosphorsäure mit wenigstens 2 Hydroxylgruppen je Molekül mit einem gegebenenfalls auch Halogen enthaltenden niederen Alkohol, wie Äthanol, Propanol, Butanol, Chlor- oder Brompropanol, Äthylenglykol, Glycerin, Hexantriol, Dichlorhydrin, oder einem Alkanolamin, wie Diäthanolamin, hergestellt werden. Weiterhin kann man derartige Phosphorsäuren auch alkoxylieren. Vorzugsweise verwendet man propoxylierte oder äthoxylierte Phosphorsäuren.

Neben den erwähnten OH-Gruppen enthaltenden Phosphorsäureestern enthält die Kombination von Flammschutzmitteln außerdem noch etwa 30 - 60 % eines keine OH-Gruppen aufweisenden, jedoch halogenhaltigen Phosphorsäureesters. Hier sind etwa Tris-2-chloräthyl-phosphat, Tris-2,3-dichlorpropylphosphat, Tris-2,3-dibrompropylphosphat oder ähnliche geeignet.

Die Menge des einzusetzenden Flammschutzmittels ist eingangs angegeben und richtet sich nach der Zusammensetzung des Polyolgemisches. Durch einige Versuche läßt sich leicht der gewünschte Grad von Flammwidrigkeit und die mechanischen Eigenschaften der Hartschaumstoffe aufeinander abstimmen. Die Produkte sind nach ASTM-D-1692-59 T "non-burning".

Zur Herstellung der Schaumstoffe können bekannte mehrwertige aliphatische und aromatische Isocyanate verwendet werden, wie etwa Phenylendiisocyanat, die isomeren Toluylendiisocyanate, die isomeren Naphthylendiisocyanate, Diphenylmethandiisocyanate, weiter Isocyanate, vorallem auch kernchlorierte Isocyanate, wie sie bei der Phosgenierung von Kondensationsprodukten des Anilins und Formaldehyds anfallen. Ferner kommen auch mehrwertige aliphatische Isocyanate infrage, wie beispielsweise Hexamethylen-diisocyanat oder Decamethylen-diisocyanat.

009825/1902

- 6 -

1812165

- 6 -

Man kann zur Herstellung der Schaumstoffe sowohl das Präpolymer-, Semipräpolymer- als auch das "one-shot"-Prinzip benutzen.

Bei der Herstellung der Polyurethangruppen enthaltenden Schaumstoffe verwendet man zweckmäßig einen Überschuß an Polyisocyanaten, berechnet auf die Hydroxylgruppen, und gibt gleichzeitig Wasser und gegebenenfalls andere Treibmittel, wie Halogenalkane, zu. Die Herstellung der Schaumstoffe kann sowohl chargenweise als auch kontinuierlich durchgeführt werden. Neben den genannten Hilfsmitteln können weiterhin Vernetzer, Emulgatoren, Schaumstabilisatoren, Katalysatoren und Füllstoffe mitverwendet werden.

- 7 -

009825/1902

1812165

- 7 -

Beispiele

Die Schaumstoffe wurden in üblicher Weise unter Verwendung der in den nachstehenden Beispielen beschriebenen Ansätze und den in Tabelle I genannten Hilfsstoffen hergestellt. Die Polyhydroxyverbindungen gemäß A 1 wurden entsprechend der deutschen Patentschrift 1 178 585 hergestellt.

Beispiel 1:

Ansatz: 30 g einer Hydroxyilverbindung, hergestellt aus
1 Mol Ölsäure, 1 Mol Maleinsäureanhydrid
und 3 Mol Diäthylenglykol (OHZ ca. 300)
26 g propoxyliertes Äthylendiamin (OHZ ca. 470)
6 g propoxyliertes Trimethylolpropan (OHZ ca. 450)
20 g Hexantriol (OHZ ca. 960)
9 g Äthoxylierte Butylphosphorsäure (OHZ ca. 230)
9 g Tris-2-chloräthylphosphat

Beispiel 2:

Ansatz: 43 g einer Hydroxyilverbindung, hergestellt aus
1 Mol Ölsäure, 1 Mol Maleinsäureanhydrid
und 3 Mol Diäthylenglykol (OHZ ca. 300)
30 g propoxyliertes Äthylendiamin (OHZ ca. 760)
12 g Hexantriol (OHZ ca. 960)
10 g Äthoxylierte Butylphosphorsäure (OHZ 230)
5 g Tris-2-chloräthylphosphat

Beispiel 3:

Ansatz: 36 g Ricinusöl (OHZ ca. 160)
30 g propoxyliertes Äthylendiamin (OHZ ca. 760)
15 g Hexantriol (OHZ ca. 960)
12 g Äthoxylierte Butylphosphorsäure (OHZ ca. 230)
7 g Tris-2-chloräthylphosphat

009825/1902

- 8 -

1812165

- 8 -

Beispiel 4:

Ansatz: 20 g einer Hydroxylverbindung, hergestellt aus
1 Mol Ölsäure, 1 Mol Maleinsäureanhydrid
und 3 Mol Diäthylenglykol (OHZ ca. 300)
20 g Ricinusöl (OHZ ca. 160)
30 g propoxyliertes Äthylendiamin (OHZ ca. 760)
13 g Hexantriol (OHZ ca. 960)
11 g Äthoxylierte Butylphosphorsäure (OHZ ca. 230)
6 g Tris-2-chloräthylphosphat

Beispiel 5:

Ansatz: 40 g einer Hydroxylverbindung, hergestellt aus
1 Mol Ölsäure, 1 Mol Maleinsäureanhydrid
und 3 Mol Diäthylenglykol (OHZ ca. 300)
25 g propoxyliertes Sorbit (OHZ ca. 480)
18 g Hexantriol (OHZ ca. 960)
7 g Äthoxylierte Butylphosphorsäure (OHZ ca. 230)
10 g Tris-2-chloräthylphosphat

Beispiel 6:

Ansatz: 27 g einer Hydroxylverbindung, hergestellt aus
1 Mol Ölsäure, 1 Mol Maleinsäureanhydrid
und 3 Mol Diäthylenglykol (OHZ ca. 300)
42 g propoxyliertes Glycerin (OHZ ca. 520)
14 g Hexantriol (OHZ ca. 960)
8 g Äthoxylierte Butylphosphorsäure (OHZ ca. 230)
9 g Tris-2-chloräthylphosphat

- 9 -

009825/1902

Tabelle I

Hilfsstoffe in g/100 g Ansatz Eigenschaften	1	2	3	4	5	6
N-Methyl-N-dimethylaminoäthylpiperazin	0,5	0,2	0,5	0,3	1,5	1,5
Diethanolamin	0	0	0	0	3,0	3,0
Polysiloxanpolyalkylenglykoläther	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Wasser	0,7	1,3	1,2	1,2	1,2	1,2
Monofluortrichlormethan	30,0	25,0	28,0	30,0	30,0	30,0
4,4'-Diphenylmethandisocyanat	130,0	150,0	135,0	145,0	145,0	150,0
Raumgewicht (g/l)	31	32	30	31	31	31
Druckfestigkeit (kp/cm ²)	2,6	2,3	2,2	2,3	1,9	1,8
1812165						
% Volumenänderung, gemessen an Würfeln mit 5 cm Kantenlänge bei	0	0	0	0	0	0
-30° C - 7 Tage	0	0	0	0	0	0
80° C - 1 Tag	0	0	0	0	0	0
100° C - 1 Tag	3	0	0	0	0	2
120° C - 1 Tag	5,8	1,6	1	1,7	4,0	5,1
70° C / 95% rel. Feuchtigkeit 1 Tag	2,8	1,4	0,2	2,1	4,9	5,4
Brandverhalten nach ASTM-D-1692-59 T						
geprüft nach Lagerung						
6 Tage, 25° C	1,21	1,29	1,91	1,89	1,47	1,50
Brennstrecke (cm)	NB	NB	NB	NB	NB	NB
Prädikat [†]						
3 Tage/25° C; 3 Tage 120° C	1,28	1,36	1,99	1,94	1,53	1,58
Brennstrecke (cm)	NB	NB	NB	NB	NB	NB
Prädikat [†]						

†) NB = non burning

009825/1802

1812165

- 10 -

P a t e n t a n s p r u c h

Verfahren zur Herstellung von permanent flammwidrigen, Urethangruppen aufweisenden Schaumstoffen auf Basis von Polyisocyanaten und Polyhydroxylverbindungen sowie Phosphor und Halogen enthaltenden Flammschutzmitteln und Treibmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man als

A) Polyhydroxylverbindungen ein Gemisch aus

1. etwa 20 - 70 % von mehr als 2 Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindungen, die durch Addition von deren Anhydriden bzw. deren Estern mit niederen Alkoholen an eine ungesättigte acyclische einwertige, natürlich vorkommende Fettsäure und anschließende Veresterung mit mehrwertigem Alkohol entstanden sind, und/oder Ricinusöl und
2. etwa 10 - 60 % eines Polyäthers, der durch Addition von Propylenoxid an niedere mehrwertige Alkohole und/oder Amine entstanden ist, und
3. etwa 5 - 20 % eines 2 bis 6 OH-Gruppen aufweisenden Alkohols mit 3 - 6 Kohlenstoffatomen sowie

B) als Flammschutzmittel ein Gemisch aus

1. etwa 40 - 70 % eines mindestens 2 freie OH-Gruppen und gegebenenfalls noch Stickstoff enthaltenden Phosphorsäureesters und
2. etwa 30 - 60 % eines keine OH-Gruppen aufweisenden halogenhaltigen Phosphorsäureesters verwendet,

wobei die Prozentzahlen Gewichtsprocente darstellen und jeweils auf das Gesamtgewicht der Komponenten A bzw. B bezogen sind und wobei 12 bis 29 Gewichtsprozent, insbesondere 14 bis 18 Gewichtsprozent, Flammschutzmittel, bezogen auf die Polyhydroxylkomponente, verwendet wird.

H E N K E L & C I E . GmbH.
1.A.

009825/1902

(Dr. Haas)(Dr. Schulte Oestrich)

L1 ANSWER 1 OF 1 CAPLUS COPYRIGHT 2005 ACS on STN

AN 1970:467288 CAPLUS

DN 73:67288

TI Fire resistant polyurethane foams

IN Gruenberger, Eberhard; Stader, Karl W.

PA Henkel und Cie. G.m.b.H.

SO Ger. Offen., 11 pp.

CODEN: GWXXBX

DT Patent

LA German

FAN.CNT 1

	<u>PATENT NO.</u>	<u>KIND</u>	<u>DATE</u>	<u>APPLICATION NO.</u>	<u>DATE</u>
PI	DE 1812165	A	19700618	DE 1968-1812165	19681202 <—
PRAI	DE 1968-1812165	A	19681202		

AB Tris(2-chloroethyl) phosphate and ethoxylated Bu phosphoric acid are mixed with hexanetriol, propoxylated trimethylolpropane, propoxylated ethylenediamine, and a hydroxyl compd. (prepd. in Ger. 1,178,585, from oleic acid, maleic anhydride, and diethylene glycol) and used with 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, Cl₃CF, and the usual additives to prep. polyurethane foams having a good combination of fire resistance and mech. properties.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.